

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



10/50662U



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/078031 A1

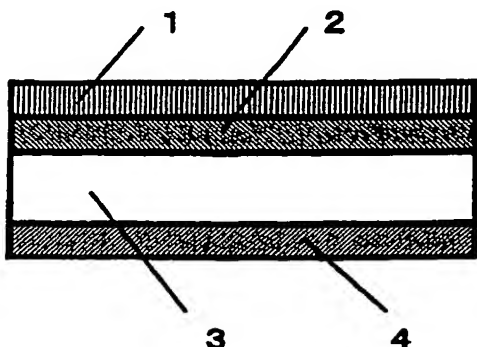
- (51) 国際特許分類⁷: B01D 53/94, 53/86, B01J 23/83
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03178
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 17 日 (17.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-073089 2002 年 3 月 15 日 (15.03.2002) JP
特願2002-073437 2002 年 3 月 18 日 (18.03.2002) JP
特願2002-204893 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP
特願2002-204318 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 淡野 正信 (AWANO, Masanobu) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 藤代 芳伸 (FUJISHIRO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 黄 海鎮 (HAE, Jin

Hwang) [KR/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). ブレディヒンセルゲイ (BREDIKHIN, Sergei) [RU/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 松田 和幸 (MATSUDA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 片山 真吾 (KATAYAMA, Shingo) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 宮田 素之 (MIYATA, Motoyuki) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 前田 邦裕 (MAEDA, Kunihiko) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組合シナジーセラミックス研究所内 Aichi (JP). 平松 拓也 (HIRAMATSU, Takuya) [JP/JP]; 〒463-8687 愛知県名古屋市守山区大字下志

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL REACTOR FOR NITROGEN OXIDE REMOVAL AND METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDE

(54) 発明の名称: 窒素酸化物浄化用化学反応器及び窒素酸化物の浄化方法



(57) Abstract: A chemical reactor with which nitrogen oxides can be removed from a flue gas with a small power consumption and a low applied voltage in the case where excess oxygen is present in the gas. The chemical reactor is constituted of an upper cathode, a lower cathode, and an anode which each is made of a mixture of an electron-conductive substance and an ion-conductive substance, wherein the proportion of the electron-conductive substance to the ion-conductive substance in the upper cathode is regulated to a given value. Due to this constitution, the chemical reactor can be operated with a reduced power consumption and a reduced applied voltage. Also provided is a method of removing nitrogen oxides with the chemical reactor.

(57) 要約: 本発明は、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合に、低消費電力、低印加電圧で高効率に窒素酸化物を浄化できる化学反応器を提供する。本発明は、化学反応器を構成する上部カソード、下部カソード、アノードを電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物とし、上部カソードの電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比率を所定の割合とすることにより、化学反応器の消費電力及び印加電圧を低減させることを可能とする化学反応器、及びその化学反応器を用いた窒素酸化物の浄化方法である。



段味字穴ケ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイ
エンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファ
インセラミックス技術研究組合シナジーセラミッ
クス研究所内 Aichi (JP). 塩野 修 (SHIONO, Osamu)
[JP/JP]; 〒463-8687 愛知県 名古屋市守山区大字下志
段味字穴ケ洞 2268番地の1 志段味ヒューマンサイ
エンスパーク先端技術連携リサーチセンター ファ
インセラミックス技術研究組合シナジーセラミッ
クス研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒103-0022 東
京都 中央区日本橋室町 1丁目6番1号 真洋ビル6階
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

1

明細書

窒素酸化物浄化用化学反応器及び窒素酸化物の浄化方法

5 技術分野

本発明は、窒素酸化物の浄化を行う化学反応器に関するものである。
更に詳しくは、本発明は、窒素酸化物を浄化する化学反応を妨害する酸
素が過剰に存在する燃焼排ガスから窒素酸化物を効率的に浄化する化学
反応器、及びその化学反応器を用いた窒素酸化物の浄化方法に関するも
10 のである。

また、本発明は、特定の電極層を有する化学反応器に関するものであ
り、更に詳しくは、被処理物質の化学反応を行うための電気化学セル方
式の化学反応器において、元素をイオン化するために電子を供給する経
路とイオン化した元素を触媒反応表面から取り除くための経路の構造を
15 最適化した化学反応器であって、例えば、酸素を含む燃焼排ガスから窒
素酸化物を少ない消費電力で効率的に浄化することを可能とする化学反
応器の構造に関するものである。

また、本発明は、窒素酸化物の浄化を行う窒素酸化物の除去方法及び
その除去システムに関するものであり、更に詳しくは、例えば、起動、
20 停止を頻繁に行うリーンエンジン、ディーゼルエンジン等の燃焼器から
の排気ガス中の窒素酸化物を、燃焼器の始動直後の排ガスが低温の時か
ら確実に除去することを可能とする窒素酸化物の除去方法及びその除去
システムに関するものである。

更に、本発明は、化学反応器に関するものであり、更に詳しくは、被
25 処理物質の化学反応を行うための固体電解質からなるイオン伝導相を含
む化学反応器において、例えば、酸素を含む燃焼排ガスから窒素酸化物

を効率的に浄化することが可能な化学反応器に関するものである。本発明は、酸素が吸着する化学反応部表面への導電経路を遮断することにより、化学反応部表面における吸着酸素のイオン化反応を抑止して、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理することを可能とする新しい構造の化学反応器を提供するものとして有用である。

背景技術

ガソリンエンジンから発生する窒素酸化物の浄化は、現在、三元系触媒が主流となっている。しかし、燃費向上を可能とするリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンにおいては、燃焼排ガス中に酸素が過剰に存在するため、三元系触媒表面への酸素の吸着による触媒活性の激減が問題となり、窒素酸化物を浄化することができない。

このため、触媒表面から酸素を除去する方法として、炭化水素を間歇的に導入して酸素を反応により系外へ放出することが行われているが、燃料消費が増大する問題が避けられない。

一方、酸素イオン伝導性を有する固体電解質膜を用いて、そこへ電流を流すことにより、排ガス中の酸素を触媒表面に吸着させることなく除去することも行われている。触媒反応器として提案されているものとして、電極に両面を挟まれた固体電解質に電圧を印加することにより、表面酸素を除去すると同時に窒素酸化物を酸素と窒素に分解するシステムが提案されている。

ここで、先行文献を提示すると、(1) J. Electrochemical Soc., 122, 869, (1975) には、酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの両面に白金電極を形成し、電圧を印加することにより、窒素酸化物が窒素と酸素に分解することが示されている。また、(2) J. Chem. Soc. Faraday Trans

., 91, 1995, (1995) には、酸化イットリウムで安定化したジルコニアの両面にパラジウム電極を形成し、電圧を印加することにより、窒素酸化物と炭化水素、酸素の混合ガス中において、窒素酸化物が窒素と酸素に分解することが示されている。

- 5 しかしながら、上記のような従来の方法では、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合、電極部において、共存している酸素が優先的にイオン化し、固体電解質中を流れるため、窒素酸化物を分解するには多量の電流を流す必要があり、そのために、高電圧の印加が要求され、消費電力が増大するという問題点あり、実用化の上で大きな障害となっていた。
- 10 た。

- また、固体電解質膜を利用した電気化学セルでは、電圧を印加するだけで窒素酸化物を分解あるいは除去できるが、固体電解質のイオン伝導性を上げるためには、400℃以上の高温にしなければならないという問題がある。また、特に、燃焼器の始動直後の排ガスが低温時には、前
- 15 記電気化学セルは、十分な能力を発揮せず、窒素酸化物を一時的に除去できないという問題があり、特に、起動、停止を頻繁に行うリーンエンジン、ディーゼルエンジン等では、このことが重要な問題となる。

- 更に、このような状況の中で、本発明者らは、既に、被処理物質の化学反応を行うための固体電解質からなるイオン伝導相を含む化学反応器
- 20 において、被処理ガスの流れに対し、化学反応部の上流部に触媒反応部を配置し、被処理物質の化学反応を行う際に妨害ガスとなる過剰な酸素を触媒反応を利用して低減させることにより、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理できることを見出している（特願2001-223687）。しかし、その際に、この方法では、過剰な酸素の低減に炭化
- 25 水素などの還元剤が必要とされる点が、省エネルギー化を進める上で問題であった。

発明の開示

そこで、本発明者らは、上記問題点を解決するために、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合においても、電気化学セルのカソードにおいて、イオン化される酸素量を減少させる技術を開発し、それにより、窒素酸化物の分解に必要な電流量を減らすと同時に、電気化学セルを低抵抗化する技術を開発し、印加電圧を低減させることを技術的課題として研究に着手した。すなわち、本発明の第1の態様は、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合においても、イオン化して電気化学セルを流れる酸素量を減少させることにより、窒素酸化物の分解に必要な電流量を減らし、更に、電気化学セルを低抵抗化させることにより、印加電圧を低減させ、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化できる化学反応器を提供することを目的とする。

また、本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、本発明者らは、化学反応器において、化学反応を司る部分の下部にイオン伝導体と電子伝導体の混合物よりなる電極層を設置し、化学反応層における、化学反応の活性点を占める酸素に対する電子の供給と、イオン化した酸素を移動除去する過程を効率的に行うことができるように、イオン伝導体と電子伝導体の混合比を最適化することにより少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理することができ、所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第2の態様は、上記従来技術の問題点を抜本的に解決して、1) 酸素をイオン化するために電子を供給する経路とイオン化した酸素が触媒反応表面から取り除くための経路の構造を最適化すること、2) それにより、電気化学セル方式で窒素酸化物を分解する際に必要な電力を減らし、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化する

こと、等を可能とする新しい化学反応器を提供することを目的とする。

また、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を抜本的に解決して、燃焼器の始動直後の排ガスが低温の時から当該排ガス中の窒素酸化物を確実に除去することが可能な新しい窒素酸
5 化物の除去方法及びその除去システムを開発することを目標として鋭意研究を進める過程で、室温から400℃までの低温域で窒素酸化物を吸着し、400℃を超える高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材からなる窒素酸化物吸着部を電気化学セルの上流部に設けることにより所期の目的を達成し得ることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を
10 完成するに至った。

すなわち、本発明の第3の態様は、上記の電気化学セルによる排ガス中の窒素酸化物の除去技術における問題点を改善することを技術的課題としてなされたものであり、燃焼器の始動直後の排ガスが低温の時から当該排ガス中の窒素酸化物を確実に除去する方法及びその除去システム
15 を提供することを目的とするものである。

更に、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、これらの諸問題を抜本的に解決することを目標として鋭意研究を重ねた結果、化学反応部において、最上層表面が酸素吸着の相当部分を占め、この吸着酸素のイオン化と除去に多量の電流が消費されること、この表面酸素の除去に電流が
20 消費されないようにするには、電子伝導性の電極下部から、酸素が吸着した化学反応部表面への導電経路を遮断することが有効であること、を見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の課題は、上記問題点を解決することにより、本発明の第4の態様は、被処理物質の化学反応を行うための固体電解質から
25 なるイオン伝導相を含む化学反応器において、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合に、イオン化して固体電解質中を流れる酸素量を減少

させることにより、窒素酸化物の分解に必要な電流量を減らし、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化することができる新しい構造の化学反応器を提供することを目的とするものである。

5 次、本発明の第1の態様について更に詳細に説明する。

本発明は、窒素酸化物の浄化を行うための化学反応器であり、化学反応器を構成する電気化学セルの構成材料に組成上の特徴を有する化学反応器である。本発明は、上記化学反応器における上部カソード（触媒反応部）の構成材料である電子伝導性物質とイオン伝導性物質の組成比を
10 特定の範囲に設定することにより、1）窒素酸化物浄化率が臨界的に向上する、2）それにより、消費電力、印加電圧の大幅な低減化が実現できる、という本発明者らが見いだした新たな知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明においては、前記上部カソードを構成する電子伝導性物質とイオン伝導性物質の体積比として、3：7～7：3の
15 範囲、より好ましくは3：7～5：5の範囲を選択することにより、窒素酸化物浄化率が特異的に向上し、かつ消費電力の低減化と、化学反応器の抵抗の低下に伴う印加電圧の低減化が達成される。このように、本発明は、上記化学反応器において、当該化学反応器を構成する電気化学セルの構成材料のうち、前記上部カソード（触媒反応部）の構成材料の
20 組成比として、特定の範囲を選択することにより、窒素酸化物浄化率が特異的に向上するという新たな発見を基礎として開発されるに至ったものである。

上部カソードに用いられる電子伝導性物質としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等の金属、酸化コバルト、酸化ニッケル
25 、酸化銅、ランタンクロマイト、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等の金属酸化物が用いられる。また、イオン伝導性物質として

は、酸素イオン伝導性物質が好ましく用いられる。酸素イオン伝導性物質としては、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。化学反応器の熱処理時における熱的安定性と、イオン伝導性物質と化学反応を起こさないこと、ならびに被処理ガス種である窒素酸化物を高効率に分解できることなどの理由から、酸化ニッケルとニッケルを電子伝導性物質として用いることが好ましい。酸化ニッケルのみを電子伝導性物質として用いてもよいが、酸化ニッケルとニッケルの混合物を電子伝導性物質として用いることは、より高効率に窒素酸化物を分解できることからより好ましい。イオン伝導性物質としては、電気的、化学的な長期安定性に優れた酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアを用いることが好ましい。

上部カソードとして用いられる電子伝導性物質とイオン伝導性物質の割合は、電子伝導性物質の体積割合として、30%以上かつ70%以下の割合とすることが、後記する実施例に示されるように、化学反応器により高効率に窒素酸化物の浄化を行うことができ、消費電力を低減できることから好ましい。また、電子伝導性物質の粒子とイオン伝導性物質の粒子は互いに均一に分散していることが好ましい。電子伝導性物質の割合が30%未満の場合には、電子伝導性物質からなる粒子同士が接触することができず、孤立してしまうこととなり、電子伝導性が低下してしまう。電子伝導性物質の割合が70%を超える場合には、電子伝導性は十分確保できるが、イオン伝導性物質からなる粒子同士は互いに接触することができず孤立してしまうことから、イオン伝導性が低下してしまう。窒素酸化物を高効率に分解するためには、吸着した窒素酸化物に電子を供給し、酸素原子をイオン化する反応と、イオン化した酸素イオンを吸着部から除去する反応がスムーズに進行する必要がある。しかし

、電子伝導性又はイオン伝導性のいずれかが低下している場合には、これらの反応のいずれかが律速となり、高効率な窒素酸化物の分解ができない。電子伝導性物質の割合が30%以上かつ70%以下であり、かつ互いの粒子が下部カソード中に均一に分散している場合には、電子伝導性物質からなる粒子同士が接触できると同時に、イオン伝導性物質からなる粒子同士が接触できることから、電子伝導性、イオン伝導性が共に低下せず、高効率な窒素酸化物の分解が可能となり、消費電力が低減できることから好ましい。電子伝導性物質の体積割合が50%以下の場合には、後記する実施例に示されるように、化学反応器の抵抗が特に低下し、窒素酸化物の浄化に必要な印加電圧を低下させることができる。そのことから、電子伝導性物質の体積割合は、30%以上かつ50%以下であることがより好ましい。サブミクロン径の酸化ニッケル及びジルコニアを用い、均一に混合した場合に電子伝導性物質が35体積%の時に、窒素酸化物の最高除去効率の際の組成比が得られている。これらの構成相の体積割合と窒素酸化物の分解率との関係を示す典型例を図4に示す。

下部カソードに用いられる電子伝導性物質としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等の金属、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、ランタンクロマイト、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等の金属酸化物が用いられる。また、イオン伝導性物質としては、酸素イオン伝導性物質が好ましく用いられる。酸素イオン伝導性物質としては、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。化学反応器の熱処理時における熱的安定性と、イオン伝導性物質と化学反応を起こさないなどの理由から、白金、パラジウムを電子伝導性物質として用いることが好ましい。イオン

伝導性物質としては、電氣的、化学的な長期安定性に優れた酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアを用いることが好ましい。

5 酸素イオン伝導性を有する固体電解質は、酸素イオン伝導性を有する物質であれば、いずれでも用いることができる。酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの中で、高い酸素イオン導電性と機械的強度を有し、化学的、電氣的な長期安定性に優れた酸化イットリウム又は酸化スカンジウム
10 で安定化したジルコニアが好ましく用いられる。

アノードに用いられる電子伝導性物質としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等の金属、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、ランタンクロマイト、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等の金属酸化物が用いられる。また、イオン伝導性物質としては、
15 酸素イオン伝導性物質が好ましく用いられる。酸素イオン伝導性物質としては、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。化学反応器の熱処理時における熱的安定性と、イオン伝導性物質と化学反応を起こさないなどの理由から、白金、パラジウムを電子伝導性物質として用いることが好ましい。イオン伝導性物質としては、電氣的、化学的な長期安定性に優れた酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアを用いることが好ましい。
20 い。

25 アノードとして用いられる電子伝導性物質とイオン伝導性物質の割合は、電子伝導性物質の体積割合として、30%以上かつ70%以下の割

合とすることが、化学反応器の抵抗を低下できることから好ましい。また、電子伝導性物質の粒子とイオン伝導性物質の粒子は互いに均一に分散していることが好ましい。電子伝導性物質の割合が30%未満の場合には、電子伝導性物質からなる粒子同士が接触することができず、孤立
5 してしまうこととなり、外部より供給される電子をアノード全体に均一に供給することができず、電子伝導性が低下し、化学反応器の抵抗が増加してしまう。電子伝導性物質の割合が70%を超える場合には、外部より供給される電子はアノード全体に均一に供給することができるが、イオン伝導性物質からなる粒子同士は互いに接触することができず孤立
10 してしまうことから、窒素酸化物を分解した際に生じる酸素イオンを固体電解質へ均一に供給することができず、イオン伝導性が低下し、化学反応器の抵抗が増加してしまう。電子伝導性物質の割合が30%以上かつ70%以下であり、かつ互いの粒子がアノード中に均一に分散している場合には、電子伝導性物質からなる粒子同士が接触できると同時にイ
15 オン伝導性物質からなる粒子同士が接触できることから、電子及び酸素イオン双方がアノード全体に均一に分布することが可能となり、電子伝導性、イオン伝導性が共に低下しないことから好ましい。

化学反応器を形成する方法としては、固体電解質を基材として用いた場合には、予め上部カソード、下部カソード、アノードそれぞれを構成
20 する物質を含んだペーストや溶液を調製しておき、個々のペーストを基材上にスクリーン印刷や塗布により成膜し、焼成する方法を用いることができる。平板状の固体電解質基材を用いてスクリーン印刷により化学反応器を形成する場合を例にとると、まず、固体電解質基材上に下部カ
25 。次に、上部カソードを構成する物質を含んだペーストを先に形成した下部カソードを被覆するようにスクリーン印刷し、焼成する。最後に、

固体電解質基材の他方の面にアノードを構成する物質を含んだペーストをスクリーン印刷、焼成することにより化学反応器を形成することができる。成膜方法は、上記スクリーン印刷や塗布に限られるものではなく、それぞれを構成する物質を含んだ溶液を調製し、ディップコートやス
5 ピンコートによって基材上に成膜する方法も用いることができる。他に、PVDやCVDにより成膜する方法も用いることができる。基材として用いることができるのは、固体電解質に限られるものではなく、化学反応器を形成する工程中に破損しない程度の適度な機械的強度を有していれば、上部カソード、下部カソード、アノードを基材として用いるこ
10 ともできる。また、シート成形法により、上部カソード、下部カソード、固体電解質、アノードそれぞれを構成する物質を含んだ各シート成形体を作製し、そのシート成形体を圧着することにより接合、焼成することにより、基材を用いることなく、化学反応器を形成することができる。これらの方法の中で、固体電解質を基材として用い、各構成物質を含
15 んだペーストを調製し、スクリーン印刷や塗布により成膜、焼成する方法が、使用する設備が比較的安価であり、容易に成膜することが可能であることなどから好ましく用いられる。

本発明の化学反応器の形態としては、例えば、平板状、円筒状、ハニカム状等が好適なものとして例示される。平板状の場合には、上部カソ
20 ード、下部カソード、固体電解質、アノードを積層して化学反応器を形成し、上部カソードが排ガスと接触するように配置することで排ガスを浄化することができる。円筒状の場合、管内面が下部カソード、管外面がアノードとなるように化学反応器を形成した場合には、管内部に排ガスを流すように配置することで排ガスを浄化することができる。逆に、
25 管外面が下部カソード、管内面がアノードとなるように化学反応器を形成した場合には、管外部に排ガスを流すように配置するところで排ガスを

浄化することができる。この化学反応器は単独での使用に限られるものではなく、ガスの流れに対し、複数個の化学反応器を直列又は並列、直並列に配置することは、窒素酸化物の分解量を増大させることができることから好ましく用いられる。

- 5 このようにして作製された化学反応器は、上部カソードが窒素酸化物を含んだ排ガスに接触するように配置し、下部カソードとアノードからそれぞれ取り出したリードを外部電源に接続、直流電圧を印加することにより、上部カソードにおいて窒素酸化物を分解した際に生成する酸素イオンを下部カソード、固体電解質を通してアノードへ移動させ、アノードにおいて酸素分子とすることにより、排ガス中の窒素酸化物を効率的に分解する。上部カソードに直接電圧が印加されているわけではないが、外部電圧により下部カソードから固体電解質へ酸素イオンが移動することにより、上部カソードと下部カソード界面近傍の酸素濃度が低下し、排ガスに接触している上部カソードの外表面部と下部カソード界面
- 10 近傍部に酸素濃度差が生じるために、この酸素濃度差を補償するように上部カソードの外表面部から下部カソード界面近傍部への酸素イオンの移動が起こり、結果として、上部カソードにおいて、窒素酸化物を分解した際に生成する酸素イオンは、下部カソードから固体電解質、アノードを通り、酸素分子へと変換される。

20

次に、本発明の第2の態様について、更に詳細に説明する。

本発明の好適な一実施の形態としては、本発明は、例えば、窒素酸化物の除光システムに適用される。以下、本発明について、このシステムの構成を中心として説明するが、本発明は、これに制限されるものではない。

25

本発明に係る被処理物質の化学反応を行うための化学反応器は、前記

被処理物質の前記化学反応を進行させる化学反応層、化学反応層中の酸素の除去を行う電極層、イオン化した酸素を電界の作用により電極層から移動除去させる固体電解質層、及び酸素イオンから電子を放出させて酸素に戻して系外に放出させるための酸化層、とからなる。この場合、

- 5 前記固体電解質層及び酸化層は、各々、電極層とその機能を一体化又は部分的にその機能を付加することにより、その全部又は一部を省略することも可能である。

- 被処理物質の化学反応を行う化学反応層は、好ましくは、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給してイオンを生成させる還元相と、還元相からのイオンを伝導するイオン伝導相とを備えている。好ましくは、
10 被処理物質に酸素が含まれている場合、あるいは反応前もしくは反応により酸素が生成する場合は、化学反応層に被処理物質が到達するまでの経路に、被処理物質中に含まれる酸素の一部又は全部を除去するための酸素低減作用を有する任意の触媒を有することが望ましい。更に好ましくは、前記化学反応層の一部又は全部を被覆することが望ましい。
15

- 好ましくは、被処理物質は、燃焼排ガス中の窒素酸化物であり、還元相において窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成させ、イオン伝導相において酸素イオンを伝導させる。しかし、本発明における被処理物質は、窒素酸化物に限定されるものではなく、適宜の被処理物質が対象と
20 される。本発明の化学反応器によって、例えば、二酸化炭素を還元して一酸化炭素を生成することができ、メタンから水素と一酸化炭素との混合ガスを生成することができ、あるいは水から水素を生成することができる。したがって、前記化学反応器は、それらの被処理物質に応じて、任意に構成することができる。

- 25 化学反応器の構造及び形態は、好適には、例えば、管状、平板状、ハニカム状等であることが好ましく、特に、管状、ハニカム状のように、

一対の開口を有する貫通孔を一つ又は複数有しており、各貫通孔中に化学反応部が位置していることが好ましい。また、化学反応器の構成を有する、複合粉体等の微小構造体の集合体とすることも、反応効率向上の面からは好ましい。しかし、これらに制限されるものではない。

- 5 本発明において、化学反応層を構成する還元相は、例えば、多孔質とし、反応の対象とする物質を選択的に吸着することが好ましい。還元相では、被処理物質中に含まれる元素へと電子を供給しイオンを生成させ、生成したイオンをイオン伝導相へ伝達するため、導電性物質からなることが好ましい。また、電子及びイオンの伝達を促進するために、電子
- 10 伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることがより好ましい。還元相は、これらの物質を少なくとも二相以上積層した構造であってもよい。しかし、それらは制限されるものではない。

- 15 還元相として用いられる導電性物質及びイオン導電性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガンナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。被処理物質を選択的に吸着するアルカリ土類含有酸化物やセオライト等も還元相として用いられる。前記物質の少なくとも1種類以上を
- 20 、少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質との混合質として用いることも好ましい。イオン伝導性物質としては、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。

- 25 還元相が、前記物質を少なくとも二相以上積層した構造からなることも好ましい。より好ましくは、還元相は、白金等の貴金属からなる導電性物質相と酸化ニッケルとイットリア又は酸化スカンジウムで安定化し

たジルコニアの混合物相の二相を積層した構造からなる。本発明において、化学反応層を構成するイオン伝導相は、イオン伝導性を有する固体電解質からなる。好ましくは、イオン伝導相は、酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる。酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、

5 イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが挙げられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、高い導電性と強度を有し、長期安定性に優れたイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアが用いられる。

10 次に、本発明において、電極層に用いられる電子伝導性物質としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等の金属、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、ランタンクロマイト、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等の金属酸化物が例示される。また、イオン伝導性物質としては、酸素イオン伝導性物質が好ましく用いられる。酸

15 素イオン伝導性物質としては、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。

電極層は、上部の化学反応層に対して、酸素のイオン化に必要な電流を供給し、かつイオン化した酸素を下部に隣接する固体電解質層を通じ

20 てもしくは直接、系外に放出する機能を果たす必要から、これを構成する電子伝導相は、化学反応器作製時及び作動時の熱的安定性と、イオン伝導性物質と化学反応を起こさないこと、及び高電子伝導性を有することなどの理由から、白金を用いることが好ましい。イオン伝導性物質としては、電氣的、化学的な長期安定性に優れた酸化イットリウム又は酸

25 化スカンジウムで安定化したジルコニア、もしくは低抵抗特性を有するサマリウムまたはガドリニウムを加えた酸化セリウムを用いることが好

ましい。

電極層として用いられる電子伝導性物質とイオン伝導性物質の割合は、電子伝導性物質の体積割合として、30%以上かつ70%以下の割合とすることが、後記する実施例に示されるように、化学反応器により高
5 効率に窒素酸化物の浄化を行うことができ、消費電力を低減できることから好ましい。また、電子伝導性物質の粒子とイオン伝導性物質の粒子は、互いに均一に分散していることが好ましい。電子伝導性物質の割合が30%未満の場合には、電子伝導性物質からなる粒子同士が接触することができず、孤立してしまうこととなり、電子伝導性が低下してしま
10 う。

電子伝導性物質の割合が70%を超える場合には、電子伝導性は十分確保できるが、イオン伝導性物質からなる粒子同士は互いに接触することができず孤立してしまうことから、イオン伝導性が低下してしまう。電子伝導性物質の割合が30%以上かつ70%以下であり、かつ互いの
15 粒子が下部カソード中に均一に分散している場合には、電子伝導性物質からなる粒子同士が接触できると同時にイオン伝導性物質からなる粒子同士が接触できることから、電子伝導性、イオン伝導性が共に低下せず、高効率な窒素酸化物の分解が可能となり、それにより、消費電力が低減できることから好ましい。

20 この電子伝導性物質とイオン伝導性物質の比率は、化学反応器の作動条件における各々の電気伝導度により、上述の30-70%の範囲でもより好ましい体積割合が存在する。多くの場合、イオン伝導性物質の体積割合が50%以上の場合に、化学反応器の抵抗が特に低下し、窒素酸化物の浄化に必要な電力を低減させることができる。このことから、イ
25 オン伝導性物質の体積割合は、50%以上かつ70%以下であることがより好ましい。

電極層の層厚は、化学反応層に電子を供給し、かつイオンを伝導させるためには、スムーズな伝導経路を有することが可能な程度に薄いことが望ましい。このことにより、上述の電子伝導体とイオン伝導体の体積割合は、3次元的なネットワーク形成に適した比率である30-70%から、2次元的なネットワークを形成するために適した比率の50%-50%の近傍がより好ましい。すなわち、電極層の層厚が構成粒子径の数倍程度（例えば、サブミクロン粒子の白金とジルコニアとの混合層の場合、膜厚3ミクロン以下程度）になると、両方の物質が連続的な構造を有する範囲が狭くなり、50%近傍に限られる。前述のようにイオン伝導性物質の体積割合が大きい程、化学反応器は低抵抗となるが、2次元的なネットワークの場合はイオン伝導相の割合が50%を超えると、電子伝導性物質のネットワークを保つことが困難となるため抵抗が急増する。このためイオン伝導相の体積割合が50%以下であることが必要とされる。これらの構成相の体積割合と窒素酸化物の分解率との関係を示す2次元的なネットワーク形成の典型例を図6に示す。

次に、固体電解質層は、上記還元相で用いられるイオン伝導性物質と同様の材質を用いることが可能である。固体電解質は、イオン伝導性を有する物質であれば、いずれでも用いることができる。例えば、酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレート等が例示される。しかし、これらに制限されるものではなく、適宜の材料を用いることができる。化学反応器の作動に必要な電力を低減させる必要から、膜質は緻密でありかつ膜厚は可能な限り薄いことがより好ましい。

次に、酸化層は、イオン伝導相からのイオンから電子を放出させるため、導電性物質を含有する。電子及びイオンの伝達を促進するため、電

子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることが好ましい。酸化層として用いられる導電性物質及びイオン伝導性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、白金、パラジウム
5 等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。イオン伝導性物質としては、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが用いられる。

- 10 本発明では、前述のように、必要により、酸素低減触媒を形成することができる。酸素低減触媒の形態としては、粉末状、膜状等であってよい。ガスの出入り口を有する容器に粉末を充填することにより、触媒反応層を構成することができる。また、管状、ハニカム状の担体表面に酸化触媒の粉末を担持したり、担体表面に多孔性の膜として酸素低減触媒
15 を形成したものを触媒反応層として用いることができる。より好ましくは、化学反応層を構成する還元相を被覆するように酸素低減触媒を多孔性の膜としたものが触媒反応部として用いられる。被処理物質との接触面積が広いほど触媒反応活性点が増加することから、酸化触媒相の比表面積は広いほど好ましく、酸化触媒粉末や酸化触媒膜を形成する粒子は
20 細かいほど好ましい。

- 本発明の化学反応器は、前記化学反応層と当該化学反応層に隣接した電極層を有することを特徴としているが、前述のように、これらに、固体電解質層、酸化層、及び酸素低減触媒部等を任意に形成し、例えば、電極層と酸化層にリード線を固定し、直流電源に接し、直流電圧を印加
25 して電流を流すように構成することができる。これらの具体的な構成及びそれらの材質は、使用目的に応じて適宜選択し、設計すればよく、そ

れらについては特に制限されるものではない。

また、前述のように、前記固体電解質層及び酸化層は、各々、電極層とその構成及び機能を一体化することが可能であり、それにより、これらの形成を任意に省略することができる。化学反応器は、化学反応器の

5 作動に必要な電力を可能な限り低減させることが求められることから、膜厚を可能な限り薄くすることが重要であるが、上記により、それを実現することができる。

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための化学反応器において、前記被処理物質の前記化学反応を進行させる化学反応層に隣接した電極

10 層を有することを特徴とする化学反応器に係るものである。本発明では、上記電極層を、前記化学反応層において、前記被処理物質中に含まれる元素をイオン化するために、当該化学反応層に与える電子を伝導する機能を有する電子伝導相と、前記化学反応によりイオン化した元素を伝導する機能を有するイオン伝導相とから構成する。これにより、電極層

15 は、前記電子伝導相を介して被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給し、前記化学反応層で当該元素をイオン化してイオンを生成させると共に、当該イオンを前記イオン伝導相を介して系外に放出することを高効率に行うことが可能となる。

すなわち、この電極層は、前記化学反応層における、化学反応の活性

20 点を占める元素に対する電子の供給と、イオン化した元素を移動除去する過程を効率的に行うことを実現する機能を有する。これにより、化学反応器における内部抵抗を低下させ、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理することが可能となる。このように、本発明は、前記化学反応層において元素をイオン化するための電子を供給する経路と、イオン

25 化した元素を触媒反応表面から取り除くための経路の構造を最適化することにより、電気化学セル方式の化学反応器で、例えば、窒素酸化物を

分解する際に必要とされる消費電力を低減化し、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化することができる化学反応器を提供することを可能にしたものである。

5 本発明では、電極層を構成するイオン伝導相及び電子伝導相を構成する成分であるイオン伝導性物質及び電子伝導性物質の体積割合を、後記する実施例に示されるように、30－70％の特定の範囲に設定すること、また、それらの粒子を均一に分散させること、により、化学反応器の内部抵抗が特異的に低下し、例えば、窒素酸化物の浄化に必要とされる電力を顕著に低減させることが可能となる。本発明は、前記化学反応器の電極層において、そのイオン伝導体と電子伝導体の構成を最適化す
10 ることで化学反応器の内部抵抗を顕著に低下させ、それにより、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化することができることを実証したものであり、電気化学セル方式の化学反応器の実用化を可能にするものとして有用である。

15

次に、本発明の第3の態様について更に詳細に説明する。

本発明の方法は、窒素酸化物を分解あるいは除去する電気化学セルにより排ガス中の窒素酸化物を除去する方法であって、燃焼器からの排ガスを、予め、当該排ガスの温度が上昇するまでの低温域で窒素酸化物を
20 吸着し、排ガスの温度が上昇した後の高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材を用いて前処理すること、上記前処理した排ガスを、電気化学セルで処理すること、を特徴とする窒素酸化物の除去方法、である。また、本発明のシステムは、窒素酸化物を分解あるいは除去する電気化学セルからなる電気化学セル部において、当該電気化学セルの上流
25 部に窒素酸化物吸着材からなる窒素酸化物吸着部を設けたことを特徴とする窒素酸化物除去システム、である。

上記窒素酸化物吸着材料としては、室温から電気化学セルの動作温度までの低温域で窒素酸化物を吸着し、当該動作温度以上の高温域で窒素酸化物を放出する機能を有する窒素酸化物吸着材、好適には、例えば、室温から400℃までの低温域で窒素酸化物を吸着し、400℃を越える高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材を用いることが好ましい。すなわち、燃焼器の始動直後の排ガスの温度が室温から400℃までは、電気化学セルの固体電解質の温度が低いために、そのイオン伝導度が小さい状態にある。そこで、本発明では、室温から400℃までの低温域で前記窒素酸化物吸着材によって排気ガス中の窒素酸化物が吸着され、排気ガスの温度が上昇して400℃を越える高温域で前記窒素酸化物吸着材に吸着した窒素酸化物が放出されるようにすることで、その間に、その熱によって電気化学セルの固体電解質の温度も上昇し、そのイオン伝導度が高くなり、窒素酸化物を分解できるようになるので、その段階で、前記窒素酸化物吸着材から放出された窒素酸化物は、電気化学セルで分解される。

本発明において、上記窒素酸化物吸着部に使用される窒素酸化物吸着材としては、好適には、例えば、活性炭、ゼオライト、シリカゲル、アルカリ金属含有シリカあるいはアルミナ、アルカリ土類金属含有シリカあるいはアルミナ、塩基性珪藻土、アルカリ土類金属含有の酸化銅及び酸化鉄、遷移金属含有ジルコニア、酸化マンガン化合物等が例示される。しかし、本発明では、上記窒素酸化物吸着材は、これらに制限されるものではなく、所定の温度で窒素酸化物を吸着し、所定の温度で窒素酸化物を放出するものであれば、これらと同様に使用することができる。また、本発明では、これらの材料を適宜組み合わせて任意の吸着及び放出特性を有する窒素酸化物吸着材を構築し、使用することができる。

本発明において、上記窒素酸化物吸着部に使用される窒素酸化物吸着

材の形態としては、好適には、粉末、多孔体、発泡体、あるいはハニカムが例示されるが、これらに制限されない。粉末の場合には、吸着材は、例えば、セラミックスハニカムあるいは金属ハニカムに担持して使用することができる。同様に、多孔体あるいは発泡体の場合には、これら

5 を粉砕してハニカムに担持し使用することができるが、それらの使用形態は特に制限されない。本発明において、上記電気化学セルは、少なくとも、酸素イオン導伝体の固体電解質、カソード、及びアノード電極の3層で構成され、これらの電極間に電圧を印加することにより、窒素酸化物を電気化学的に窒素と酸素に還元する機能を有するものであれば適

10 宜のものが用いられる。当該電気化学セルによる窒素酸化物の分解は、使用されている固体電解質の酸素イオン伝導度に依存し、上記電気化学セルでは、例えば、400℃を越えると酸素イオン伝導度が高くなり、窒素酸化物を十分に分解することができる。しかしながら、燃焼器の始動直後の排ガスが低温時の400℃以下の低温域では固体電解質の酸素

15 イオン伝導度が低く、窒素酸化物を十分に分解することができない。尚、本発明では、窒素酸化物吸着材は、使用する電気化学セルの動作温度を考慮して、当該動作温度に整合して、排ガス中の窒素酸化物を吸着／放出する機能を有するものを適宜選択して、使用することが望ましい。

本発明において、上記電気化学セル部に使用される酸素イオン導伝体の固体電解質材料としては、酸素イオン導伝性を有するものであればよく、特に制限されないが、好適には、例えば、酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニア、酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレート等が例示される。また、本発明において、上記電気化学セル部に使用されるカソード材料とし

20

25 ては、電子伝導性を有するものであればよく、特に制限されないが、好適には、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等の金属、酸化

コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、ランタンクロマイト、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等の金属酸化物が例示される。また、これらを電子伝導性物質とイオン導電性物質の混合、あるいは積層構造にして使用してもよい。

- 5 更に、本発明において、上記電気化学セル部に使用されるアノード材料としては、電子伝導性を有するものであればよく、特に制限されないが、好適には、例えば、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等の金属、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、ランタンクロマイト、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト等の金属酸化物が例示される。
- 10 また、これらを電子伝導性物質とイオン導電性物質の混合、あるいは積層構造にして使用してもよい。

- 本発明の窒素酸化物除去システムを構成する窒素酸化物吸着部と電気化学セル部は、好適には、例えば、排気管で連結する。この場合、排気ガスの温度分布に合わせて、窒素酸化物吸着部と電気化学セル部を当該
- 15 排気管で連結する間隔を任意に調整することができる。また、排気ガスの温度によっては、窒素酸化物吸着部と電気化学セル部を同室のユニット内に納めて一体的に形成してもよく、これらの構造は特に制限されない。また、これらの具体的な構成は、特に制限されるものではなく、その使用目的に応じて任意に設計することができる。

- 20 本発明は、燃焼器からの排ガスを、予め、当該排ガスの温度が上昇するまでの低温域で窒素酸化物を吸着し、排ガスの温度が上昇した後の高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材を用いて前処理した後、当該前処理した排ガスを電気化学セルで処理することを特徴としている。本発明では、このような構成を採用することにより、燃焼器の始動直
- 25 後の排ガスが低温時には排ガス中の窒素酸化物を上記窒素酸化物吸着材に吸着させ、排ガスの温度が上昇して電気化学セルの動作温度に達した

段階で上記窒素酸化物を上記吸着材から放出させ、それにより、排ガス中の窒素酸化物を燃焼器の始動直後から確実に除去することができる。本発明は、所定の窒素酸化物吸着／放出特性を有する窒素酸化物吸着材を適宜選択し、使用することにより、燃焼器の始動直後の排ガスが低温の時から、燃焼器からの排気ガス中の窒素酸化物を高い精度で、高効率で除去することが可能となるので、燃焼器の始動時から窒素酸化物の放出を抑えることができる。

次に、本発明の第4の態様について更に詳細に説明する。

10 本発明は、被処理物質の化学反応を行うための固体電解質からなるイオン伝導相を含む化学反応器において、前記化学反応を進行させる化学反応部の上流層に、化学反応部表面における吸着酸素のイオン化反応を抑止するイオン化反応抑止層を形成したことを特徴とする化学反応器に係るものである。本発明において、被処理物質の化学反応を行うための
15 化学反応器は、好適には、前記被処理物質の前記化学反応を進行させる化学反応部と、吸着酸素のイオン化反応を抑止する表面被覆層とからなる。

被処理物質の化学反応を行う化学反応部は、好適には、例えば、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給してイオンを生成させる還元相と、還元相からのイオンを伝導するイオン伝導相と、このイオン伝導相を伝導したイオンから電子を放出させる酸化相とを備えている。

本発明において、被処理物質は、好適には、例えば、燃焼排ガス中の窒素酸化物であり、上記化学反応部の還元相において、窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成させ、イオン伝導相において酸素イオンを伝導させ、酸化相において前記イオンから電子を放出させる。しかし、本発明における被処理物質は、窒素酸化物に制限されるものではなく、本発
25

明は、適宜の被処理物に適用することが可能である。本発明の化学反応器によって実施できる反応方法としては、上記窒素酸化物を処理する方法の他に、例えば、二酸化炭素を還元して一酸化炭素を生成する方法、メタンから水素と一酸化炭素との混合ガスを生成する方法、あるいは水から水素を生成する方法等が例示されるが、これらに制限されるものではない。

本発明の化学反応器の形態としては、例えば、管状、平板状、ハニカム状等が例示されるが、特に、管状、ハニカム状のように、一对の開口を有する貫通孔を一つ又は複数有しており、各貫通孔中に化学反応部が位置している構造を有するものが好ましい。しかし、本発明の化学反応器の形態は、これらに限らず、その使用目的に応じて適宜の形態に設計することができる。

上記化学反応部の還元相は、好適には、例えば、多孔質であり、反応の対象とする被処理物質を選択的に吸着するものが好ましい。この還元相では、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給し、イオンを生成させ、生成したイオンをイオン伝導相へ伝達するために、当該還元相は、導電性物質からなることが好ましく、また、電子及びイオンの伝達を促進するために、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることがより好ましい。この還元相は、これらの物質を少なくとも二相以上積層した構造であることが好ましい。

上記還元相として用いられる導電性物質及びイオン伝導性物質は、特に制限されるものではないが、導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガンナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物などが用いられる。被処理物質を選択的に吸着するバリウム含有

酸化物やセオライト等も還元相として用いられる。前記物質の少なくとも1種類以上を、少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質との混合質として用いることも好ましい。また、イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。還元相は、前記物質を少なくとも二相以上積層した構造からなることが好ましく、好適には、例えば、白金等の貴金属からなる導電性物質相と酸化ニッケルとイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの混合物相の二相を積層した構造からなる。

- 10 上記化学反応部のイオン伝導相は、イオン伝導性を有する固体電解質からなり、好ましくは、酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる。酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが挙げられるが、特に制限されるものではない。このイオン伝導相としては、好ましくは、高い導電性と強度を有し、長期安定性に優れたイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアが用いられる。

- 20 上記化学反応部の酸化相は、イオン伝導相からのイオンから電子を放出させるために、導電性物質を含有するが、電子及びイオンの伝達を促進するために、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることが好ましい。酸化相として用いられる導電性物質及びイオン伝導性物質は、特に制限されるものではないが、導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物などが用いられる。また、イオン伝導性物質
- 25

としては、好適には、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが用いられる。

次に、上記化学反応器におけるイオン化反応抑止層又は表面被覆層は、酸素分子を表面吸着した際に、酸素イオンを生成するために必要な電子の供給を防ぐために、化学反応部、特に、その還元相による供給電子が表面に到達することを抑止する材料及び構造を有する。このイオン化反応抑止層又は表面被覆層は、イオン伝導体、混合導電体又は絶縁体であることが望ましく、混合導電体の場合は、電子伝導性が大きいと電子伝導の抑止効果が低下するため、電子伝導性の割合が極力小さいものであることが望ましい。また、このイオン化反応抑止層又は表面被覆層は、高温での酸化還元雰囲気に対する安定性と、被処理物質を化学反応部に適度に供給することが可能な密度（連続開気孔が生成可能である、理論密度比で約 95 % 以下であり、かつ開気孔孔壁において、酸素が吸着イオン化することによる消費電流の増大が、セルの作動効率に問題とならないレベルの上限である、理論密度比約 80 % 以上であることが望ましい。）の両方が求められるため、その材料として、好適には、例えば、イットリア安定化ジルコニアが用いられる。

上記イオン化反応抑止層又は表面被覆層の材料としては、その他、スカンジウム安定化ジルコニアやランタンガレイトも好ましく用いられ、また、雰囲気安定性は劣るものの、セリア系イオン伝導体も同様に用いることが可能である。しかし、これらに制限されるものではない。また、絶縁体として、アルミナ等を用いることも可能であるが、隣接層との間で熱膨張特性に大きな差があると層間剥離などの構造欠陥を生じる。上記のイオン化反応抑止層又は表面被覆層としての条件を満たすものであれば、イオン伝導体、混合導電体、絶縁体の各々の化合物及びこれら

の相互のコンポジットを用いることも有効である。これらの層は、スクリーン印刷及び熱処理などの適宜の手段で形成することが可能であり、その手段は、特に制限されない。

また、イオン化反応抑止層又は表面被覆層は、必ずしも最上層表面に位置させることに限定されるものではなく、イオン化電流の導電経路の抑止、遮断が可能であれば、例えば、中間層として、又は混合層等として適宜の位置に配置することができる。しかし、このような配置の場合、これらの層より上部において、又は上部から連続する領域においては、酸素分子が吸着した際の酸素イオンの生成による電流消費が生じてしまうことが避けられないことがあり得るので、より効率的には表面被覆層とすることが望ましい。そして、この場合、表面被覆層の上部に、更に、酸素等のガス分子の吸着層、炭化水素による酸素分圧低減層、電気化学セルの保護層等を加えることは、本発明により期待される性能を何ら妨げるものではない限り、適宜、採用し得るものである。

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための固体電解質からなるイオン伝導相を含む化学反応器において、前記化学反応を進行させる化学反応部の上流層に、化学反応部表面における吸着酸素のイオン化反応を抑止するイオン化反応抑止層を形成したことを特徴とする化学反応器、に係るものである。本発明では、被処理物質中に含まれる酸素ガス分子が化学反応部表面に吸着した際に、化学反応部に外部から供給される電流が、酸素分子の吸着点に到達する導電経路を遮断するための材料及び構造を有するイオン化反応抑止層を化学反応部の上流層に形成したので、これらの構成により、吸着酸素のイオン化反応を抑止することが可能となり、それにより、吸着酸素のイオン化に要する電流を低減させ、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物等の被処理物質を処理することが可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施形態に係る平板状の化学反応器の断面図である。

5 図 2 は、本発明の一実施形態に係る円筒状の化学反応器の断面図である。

図 3 は、本発明の一実施形態に係る別の円筒状の化学反応器の断面図である。

図 4 は、酸化ニッケルの体積％と窒素酸化物の分解率の関係を示す。

10 図 5 は、本発明の一実施形態に係る化学反応器の構成図である。

図 6 は、ジルコニアの体積％と窒素酸化物の分解率の関係を示す。

図 7 は、本発明の窒素酸化物吸着部と電気化学セル部からなる窒素酸化物除去システムのシステム構成図の一例である。

15 図 8 は、本発明の一実施態様に係る化学反応器の構成を示す断面図である。

(図 1 ～ 3 の符号の説明)

1 上部カソード

2 下部カソード

20 3 固体電解質

4 アノード

(図 5 の符号の説明)

1 化学反応器

2 化学反応層

25 3 電極層

4 固体電解質層

5 酸化層

(図 7 の符号の説明)

- 1 窒素酸化物吸着部
- 2 電気化学セル部

5 (図 8 の符号の説明)

- 1 化学反応器
- 2 表面被覆層
- 3 化学反応部

10 発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の第 1 の態様の実施例を図面に基づいて説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係る平板状の化学反応器の構成を示す断面図である。酸素イオン伝導性を有する固体電解質 3 の一方の面に下部カソード 2 と上部カソード 1 を形成し、他方の面にアノード 4 を形成する。

- 15 下部カソード 2 は、固体電解質 3 と上部カソード 1 の双方に接するように、固体電解質 3 と上部カソード 1 の中間に配置する。図 2、3 は、円筒状の化学反応器の構成を示す断面図である。図 2 は、円筒形の酸素イオン伝導性を有する固体電解質 3 の内周面に下部カソード 2 と上部カソード 1 を形成し、外周面にアノード 4 を形成する。下部カソード 2 は、
- 20 固体電解質 3 と上部カソード 1 の双方に接するように、固体電解質 3 と上部カソード 1 の中間に配置する。図 3 は、円筒形の酸素イオン伝導性を有する固体電解質 3 の外周面に下部カソード 2 と上部カソード 1 を形成し、内周面にアノード 4 を形成する。下部カソード 2 は、固体電解質 3 と上部カソード 1 の双方に接するように、固体電解質 3 と上部カソード 1 の中間に配置する。平板型、円筒型の何れの化学反応器においても、上部カソードが窒素酸化物を含んだ排ガスに接触するように配置する
- 25

。下部カソードとアノードからそれぞれリードを取り出し、外部電源に接続し、下部カソード側がマイナス電位、アノード側がプラス電位となるように直流電圧を印加することにより、上部カソードにおいて、窒素酸化物を分解する。

5

実施例 1

イオン伝導性を有する固体電解質 3 として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。下部カソード 2 は、白金からなる電子伝導性物質と酸化イットリウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で 60 : 40 とした混合粉末に、有機溶媒を加え、ペーストを作製し、固体電解質 3 の片面に面積約 1.8 cm² となるようにスクリーン印刷した後、1200℃で熱処理することにより形成した。上部カソード 1 は、酸化ニッケルとニッケルからなる電子伝導性物質と酸化イットリウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で 30.5 : 69.5 とした混合粉末に、有機溶媒を加え、ペーストを作製し、下部カソード 2 上に下部カソードと同一面積となるようにスクリーン印刷した後、1500℃で熱処理することにより形成した。アノード 4 は、白金からなる電子伝導性物質と酸化イットリウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で 60 : 40 とした混合粉末に、有機溶媒を加え、ペーストを作製し、上部カソード 1 と下部カソード 2 を形成した固体電解質 3 の他方の面に面積約 1.8 cm² となるようにスクリーン印刷した後、1200℃で熱処理することにより形成し、化学反応器とした。

25 このように形成した本発明の化学反応器による窒素酸化物の浄化方法を次に示す。被処理ガス中に化学反応器を配置し、下部カソード 2 とア

ノード4に白金線をリード線として固定し、直流電源に接続、直流電圧を印加して電流を流した。窒素酸化物の分解、浄化特性の評価は、作動温度600℃から650℃の範囲で行った。被処理ガスとして、一酸化窒素1000ppm、酸素3%を含んだヘリウムバランスのモデル燃焼
5 排ガスを流量50ml/minで流した。モデル燃焼排ガスが化学反応器を通過する前後における被処理ガス中の窒素酸化物濃度を化学発光式NO_x計で、窒素及び酸素濃度をガスクロマトグラフィーで測定し、窒素酸化物の減少量から、窒素酸化物の浄化率を算出した。化学反応器を
10 と、650℃及び600℃に加熱し、2.25Vの電圧を印加した際の窒素酸化物の浄化率を、表1に示す。

実施例 2

上部カソード1の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積
15 比で35.0:65.0とした以外は、実施例1と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例1と同様に評価した結果を、表1に示す。

実施例 3

20 上部カソード1の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で44.6:55.4とした以外は、実施例1と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例1と同様に評価した結果を、表1に示す。

25 実施例 4

上部カソード1の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積

比で55.6 : 44.4とした以外は、実施例1と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例1と同様に評価した結果を、表1に示す。

5 実施例 5

上部カソード1の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で69.5 : 30.5とした以外は、実施例1と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例1と同様に評価した結果を、表1に示す。

10

実施例 6

イオン伝導性を有する固体電解質3として、酸化スカンジウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。下部カソード2は、白金からなる電子伝導性物質と酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で60 : 40とした混合粉末に、有機溶媒を加え、ペーストを作製し、固体電解質3の片面に面積約1.8cm²となるようにスクリーン印刷した後、1200℃で熱処理することにより形成した。上部カソード1は、酸化ニッケルとニッケルからなる電子伝導性物質と酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で35.0 : 65.0とした混合粉末に、有機溶媒を加え、ペーストを作製し、下部カソード2上に下部カソードと同一面積となるようにスクリーン印刷した後、1500℃で熱処理することにより形成した。アノード4は、白金からなる電子伝導性物質と酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で60 : 40とした混合粉末に、有機溶媒を加え、ペーストを作製し、

上部カソード 1 と下部カソード 2 を形成した固体電解質 3 の他方の面に面積約 1.8 cm^2 となるようにスクリーン印刷した後、 1200°C で熱処理することにより形成し、化学反応器とした。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例 1 と同様に評価した結果を、表 1 に示す。

5

比較例 1

上部カソード 1 の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で $26.5 : 73.5$ とした以外は、実施例 1 と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例 1 と同様に

10 評価した結果を、表 1 に示す。

比較例 2

上部カソード 1 の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で $83.6 : 16.4$ とした以外は、実施例 1 と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例 1 と同様に

15 評価した結果を、表 1 に示す。

比較例 3

イオン伝導性を有する固体電解質 3 として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm 、厚さ 0.5 mm の円板状とした。下部カソード 2 は、実施例 1 と同様に形成した。その後、上部カソード 1 を形成することなく、下部カソード 2 を形成した固体電解質 3 の他方の面にアノード 4 を実施例 1 と同様に形成し、化学反応器とした。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を実施例 1 と同様に

20

25 に評価した結果を、表 1 に示す。

表 1

	窒素酸化物浄化率		
	作動温度650℃ 消費電力0.4W	作動温度650℃ 印加電圧2.25V	作動温度600℃ 印加電圧2.25V
実施例1	41%	66%	42%
実施例2	44%	66%	47%
実施例3	43%	64%	43%
実施例4	41%	53%	36%
実施例5	35%	41%	28%
実施例6	45%	77%	50%
比較例1	28%	32%	24%
比較例2	15%	12%	11%
比較例3	0%	2%	0%

5

次に、本発明の第2の態様の実施例を具体的に説明する。

図5は、本発明の一実施形態に係る化学反応器1の構成図である。電極層3は、化学反応層2と固体電解質層4との間に、両者に接して構成される。固体電解質層4の電極層3に対する側の面には、酸化層5を有する。以下、被処理物質として、窒素酸化物とした場合について具体的に説明する。

実施例7

イオン伝導性を有する固体電解質4として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mm

の円板状とした。電極層 3 は、白金からなる電子伝導性物質と酸化イットリウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で 40 : 60 とした混合粉末に有機溶媒を加え、ペーストを作製し、固体電解質 4 の片面に面積約 1.8 cm^2 となるようにスクリーン印刷した後、
5 1200°C で熱処理することにより形成した。

化学反応層 2 は、酸化ニッケルとニッケルからなる電子伝導性物質と酸化イットリウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で 40 : 60 とした混合粉末に有機溶媒を加えペーストを作製し、電極層 2 上に同一面積となるようにスクリーン印刷した後、
10 1500°C で熱処理することにより形成した。

酸化層 5 は、白金からなる電子伝導性物質と酸化イットリウムで安定化したジルコニアからなるイオン伝導性物質の混合比を体積比で 60 : 40 とした混合粉末に有機溶媒を加えペーストを作製し、化学反応層 2 と電極層 3 を形成した固体電解質 4 の他方の面に面積約 1.8 cm^2 となるようにスクリーン印刷した後、
15 1200°C で熱処理することにより形成し、化学反応器とした。

このように形成した本発明に係る化学反応器による窒素酸化物の浄化方法の一例を、次に示す。被処理ガス中に化学反応器を配置し、電極層 2 と酸化層 5 に白金線をリード線として固定し、直流電源に接続、直流
20 電圧を印加して電流を流した。窒素酸化物の分解、浄化特性の評価は、作動温度 600°C から 700°C の範囲で行った。

被処理ガスとして、一酸化窒素 1000 ppm 、酸素 2 % を含んだヘリウムバランスのモデル燃焼排ガスを流量 50 ml/min で流した。モデル燃焼排ガスが化学反応器を通過する前後における被処理ガス中の
25 窒素酸化物濃度を化学発光式 NO_x 計で、窒素及び酸素濃度をガスクロマトグラフィーで測定し、窒素酸化物の減少量から、窒素酸化物の浄化

率を算出した。化学反応器を600℃に加熱した際、窒素酸化物浄化率50%を得るのに必要な電力は0.25Wであった。

実施例 8

- 5 電極層の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で45.0 : 55.0とした以外は、実施例7と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を、実施例7と同様に評価した。その結果、窒素酸化物浄化率50%を得るのに必要な電力は0.21Wであった。

10

実施例 9

- 電極層の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で31.5 : 68.5とした以外は、実施例7と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を、実施例7と同様に評価した。その結果、窒素酸化物浄化率50%を得るのに必要な電力は0.29Wであった。

15

実施例 10

- 電極層の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で67.5 : 32.5とした以外は、実施例7と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を、実施例7と同様に評価した。その結果、窒素酸化物浄化率50%を得るのに必要な電力は0.33Wであった。

20

25 比較例 4

電極層の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で25

． 0 : 7 5 . 0 とした以外は、実施例 7 と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を、実施例 7 と同様に評価した。その結果、窒素酸化物浄化率 5 0 % を得るのに必要な電力は 0 . 4 5 W であった。

5

比較例 5

電極層の電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合比を体積比で 8 0 . 0 : 2 0 . 0 とした以外は、実施例 7 と同様に化学反応器を作製した。この化学反応器の窒素酸化物の浄化特性を、実施例 7 と同様に評価した。その結果、化学反応器の作動電力を 0 . 8 W まで増大させても、窒素酸化物浄化率は 3 5 % 以下にとどまった。

10

次に、本発明の第 3 の態様の実施例を具体的に説明する。

実施例 1 1

15 (1) 窒素酸化物除去システムの構成

図 7 に、本発明の一実施形態に係わる窒素酸化物吸着部と電気化学セル部からなる窒素酸化物除去システムのシステム構成図を示す。燃焼器から出た排ガスは、窒素酸化物吸着部 1 を通り、電気化学セル部 2 に供給される。電気化学セル部 2 では、固体電解質のイオン伝導度が高い高温域では、導入された排ガス中の窒素酸化物を分解して浄化ガスとして排出する。燃焼器の始動時などの電気化学セル部の固体電解質の温度が低くてイオン伝導性が小さい間は、燃焼器から出た排ガス中の窒素酸化物は、窒素酸化物吸着部 1 で吸収され、窒素酸化物の排出を押さえる。窒素酸化物吸着部 1 で吸収された窒素酸化物は、排ガス温度が上昇し、

25 電気化学セル部 2 の作動温度に達すると、窒素酸化物吸着部 1 から放出される。放出された窒素酸化物は、排ガス中の窒素酸化物とともに電気

化学セル部 2 に供給され、当該電気化学セル部 2 で分解されて浄化ガスとして排出される。

(2) 窒素酸化物の除去方法

窒素酸化物吸着部 1 の窒素酸化物吸着材を、リチウムシリケート発泡
5 体とし、電気化学セル部 2 の固体電解質を、酸化イットリウムで安定化
したジルコニアとし、カソードを酸化ニッケル、ニッケル、白金、酸化
イットリウムで安定化したジルコニアの複合体とし、アノードを白金と
酸化イットリウムで安定化したジルコニアとして、窒素酸化物の浄化実
験を行った。一酸化窒素 1 0 0 0 p p m、酸素 3 % を含んだヘリウムバ
10 ランスのモデル排ガスを流量 5 0 m l / m i n で流した。電気化学セル
部 2 は、上記の条件で 6 0 0 ℃ では 9 0 % 以上の窒素酸化物浄化能を有
する。電気化学セルに電圧を印加しながら、システムの温度を 6 0 0 ℃
まで 1 0 分間で昇温しながら、出口ガスの窒素酸化物濃度を化学発光式
N O x 計で測定した。

15 (3) 結果

上記構成を採用することにより、常温から 4 0 0 ℃ 以下の低温域にお
いても、9 0 % 以上の窒素酸化物の浄化率が得られた。一方、比較例と
して、窒素酸化物吸着部 1 を通さず、直接、電気化学セル部 2 にガスを
供給し、同様の実験を行った結果、常温から 4 0 0 ℃ までは窒素酸化物
20 の浄化率は 0 % であり、それ以上の高温域では浄化率が徐々に上昇し、
6 0 0 ℃ に達して、窒素酸化物の浄化率は 9 0 % を越えた。これらの結
果は、本発明の方法及びシステムが、特に燃焼器の始動直後の排ガスが
低温時の排ガス中の窒素酸化物の処理技術として有用であることを示す
ものである。

25

次に、本発明の第 4 の態様の実施例を具体的に説明する。

実施例 1 2

(1) 化学反応器の構成

図 8 は、本発明の一実施態様に係る化学反応器 1 の構成図である。表面被覆層 2 は、ガスの流れに対し、化学反応部 3 より上流部に位置する。
5 。すなわち、被処理ガスは、表面被覆層 2 を通過した後に化学反応部 3 を通過する。

(2) 化学反応器の作製

以下、被処理物質として、窒素酸化物を対象とした場合の実施例を示す。

10 イオン伝導性を有する固体電解質として、イットリアで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.3 mm の円板状とした。化学反応部を構成する還元相は、酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物からなる膜と、白金及びイットリア安定化ジルコニアからなる膜の二層構造とした。白金及びイットリア安定化ジルコ
15 ニアからなる膜は、固体電解質の片面に面積約 1.1 cm^2 となるようにスクリーン印刷した後、 1200°C で熱処理することにより形成した。

酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合膜は、白金膜上に白金膜と同一面積となるようにスクリーン印刷した後、 1450°C で熱
20 処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合比は、モル比で 3 : 7 とした。還元相を形成した固体電解質の他方の面に面積約 1.1 cm^2 となるように白金膜をスクリーン印刷した後、 1200°C で熱処理することにより形成し、酸化相とした。表面被覆層は、イットリア安定化ジルコニアを用いて、スクリーン印刷及
25 び 1400°C の焼成により、上記還元相の表面に形成した。

(3) 窒素酸化物の処理方法

このようにして作製した本発明の化学反応器による窒素酸化物の処理方法を、次に示す。被処理ガス中に化学反応器を配置し、還元相と酸化相に白金線をリード線として固定し、直流電源に接続、直流電圧を印加して電流を流した。評価は、反応温度 500℃ から 600℃ の範囲で行った。被処理ガスとして、一酸化窒素 1000 ppm、酸素 3%、ヘリウムバランスのモデル燃焼排ガスを流量 50 ml/min で流した。化学反応器に流入前後における被処理ガス中の窒素酸化物濃度を化学発光式 NO_x 計で測定し、窒素及び酸素濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。窒素酸化物の減少量から、窒素酸化物の浄化率を求め、浄化率が 50% となるときの電流密度及び消費電力を測定した。

(4) 結果

化学反応器を反応温度 600℃ に加熱し、化学反応部に通電を行った。この時、電流量の増加と共に窒素酸化物の浄化率は向上し、電流密度 55 mA/cm²、消費電力 80 mW の時に窒素酸化物は約 50% に減少した。

実施例 13

表面被覆層を構成するイオン伝導体として、ガドリニウム 10% ドープセリアを用いた以外は、実施例 12 と同様にして化学反応器を作製した。この化学反応器を反応温度 500℃ に加熱し、化学反応部に通電を行った。この時、電流量の増加と共に窒素酸化物の浄化率は向上し、電流密度 52 mA/cm²、消費電力 67 mW の時に窒素酸化物は約 50% に減少した。

25 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明は、窒素酸化物の浄化を行う化学反応器

に係るものであり、本発明によれば、窒素酸化物の浄化を妨害する酸素が過剰に存在する場合においても、低消費電力、低印加電圧で高効率に窒素酸化物を処理できる化学反応器、及びその化学反応器を用いて高効率に窒素酸化物を浄化する方法を提供することができる。

- 5 また、本発明は、特定の電極層を有する化学反応器及び当該電極層を利用した化学反応システムに係るものであり、本発明によれば、(1) 少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理できる化学反応器を提供することができる、(2) 電気化学セル方式の化学反応器において、元素をイオン化するための電子を供給する経路とイオン化した元素を触媒反
- 10 応表面から取り除くための経路の構造を最適化することができる、(3) 電気化学セル方式の化学反応器において、その内部抵抗を十分に低下させることができる、(4) 高効率な窒素酸化物の分解が可能となり消費電力の低減化が可能となる、(5) 化学反応器の内部抵抗を低下させて窒素酸化物の浄化に必要な電力を顕著に低減させることができる、(
- 15 6) 被処理物質の化学反応を妨害する酸素が過剰に存在する場合においても、高効率に被処理物質を処理できる化学反応器を提供することができる、という効果が奏される。

- また、本発明は、窒素酸化物の除去方法及びその除去システムに係るものであり、本発明により、(1) 燃焼器からの排ガス中の窒素酸化物
- 20 を確実に除去することができる、(2) 燃焼器の始動直後の排ガスが低温の時から当該排ガス中の窒素酸化物を処理することができる、(3) 本発明の窒素酸化物の除去方法及び除去システムでは、起動、停止を頻繁に行うリンエンジン、ディーゼルエンジン等の燃焼器からの排気ガス中の窒素酸化物をその起動時から除去することができる、(4) そのた
- 25 めに、定常運転のみならず、非定常運転中でも燃焼器からの窒素酸化物の放出を確実に押さえることができ、それにより、環境負荷を顕著に低

減することができる、という効果が奏される。

更に、本発明は、窒素酸化物浄化用化学反応器に係るものであり、本発明によれば、(1) 被処理物質の化学反応を行うための固体電解質からなるイオン伝導相を含む化学反応器において、酸素が吸着する化学反応部表面への導電経路を遮断することができる、(2) 化学反応部に外部から供給される電流が、酸素分子の吸着点に到達する導電経路を遮断し、化学反応部表面における吸着酸素イオン化反応を抑止することができる、(3) それにより、吸着酸素イオン化に要する電流を低減させ、少ない消費電力で、高効率に窒素酸化物等の被処理物質を処理することができる、(4) 化学反応器における消費電力を顕著に低減することができる、(5) 被処理物質の化学反応を妨害する酸素が過剰に存在する場合においても、省エネルギーで、高効率に被処理物質を処理できる化学反応器を提供することができる、という格別の効果が奏される。

請求の範囲

1. 窒素酸化物の浄化を行う化学反応器であって、電子伝導性物質とイオン伝導性物質からなる上部カソード（触媒反応部）と下部カ
5 ソード（陽極）、酸素イオン伝導性を有する固体電解質、アノード（陰極）の4層構造からなる電気化学セルから構成され、前記上部カソードを構成する電子伝導性物質とイオン伝導性物質の体積比が3 : 7 ~ 7 : 3の範囲にあることを特徴とする化学反応器。

2. 前記上部カソードの電子伝導性物質とイオン伝導性物質の
10 体積比が3 : 7 ~ 5 : 5の範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載の化学反応器。

3. 上部カソードの電子伝導性物質が酸化ニッケルとニッケル
15 からなり、イオン伝導性物質が酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなることを特徴とする、請求項1又は2に記載の化学反応器。

4. 下部カソードの電子伝導性物質が白金及びパラジウムのうち少なくとも一つからなり、イオン伝導性物質が酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなることを特徴とする、請求項1に記載の化学反応器。

20 5. 固体電解質が酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなることを特徴とする、請求項1に記載の化学反応器。

6. アノードが電子伝導性物質とイオン伝導性物質からなり、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の体積比が3 : 7 ~ 7 : 3の範囲に
25 あることを特徴とする、請求項1に記載の化学反応器。

7. アノードの電子伝導性物質が白金及びパラジウムのうち少

なくとも一つからなり、イオン伝導性物質が酸化イットリウム又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアからなることを特徴とする、請求項 7 に記載の化学反応器。

5 8. 請求項 1 から 7 のいずれかに記載の化学反応器により窒素酸化物を浄化する方法であって、前記電気化学セルの下部カソードとアノード間に電圧を印加することにより、上部カソードで窒素酸化物を浄化することを特徴とする、窒素酸化物の浄化方法。

10 9. 被処理物質の化学反応を行うための化学反応器であって、前記被処理物質の化学反応を進行させる化学反応層、前記化学反応層に隣接した電極層、を有し、前記電極層が、前記化学反応層へ電子を伝導し、かつ前記化学反応層で生成したイオン化した元素を系外へ伝導する機能を有する、ことを特徴とする化学反応器。

1 0. 前記電極層が、酸化物又は金属もしくは両者の混合物からなる請求項 9 に記載の化学反応器。

15 1 1. 前記電極層が、前記化学反応層において前記被処理物質中に含まれる元素をイオン化するために与える電子を伝導する電子伝導相と、前記化学反応によりイオン化した元素を伝導するイオン伝導相とからなる請求項 9 に記載の化学反応器。

20 1 2. 前記電極層において、前記イオン伝導相と前記電子伝導相の混合比率が、イオン伝導相：電子伝導相＝3：7～7：3の範囲である請求項 9 に記載の化学反応器。

25 1 3. 前記被処理物質が、窒素酸化物であり、前記化学反応層において窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成させ、前記電極層中のイオン伝導相において前記酸素イオンを伝導する請求項 9 に記載の化学反応器。

1 4. 窒素酸化物を分解あるいは除去する電気化学セルにより

排ガス中の窒素酸化物を除去する方法であって、燃焼器からの排ガスを、予め、当該排ガスの温度が上昇するまでの低温域で窒素酸化物を吸着し、排ガスの温度が上昇した後の高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材を用いて前処理し、上記前処理した排ガスを、電気化学セル
5 で処理する、ことを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

15 15. 室温から400℃までの低温域で窒素酸化物を吸着し、400℃を越える高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材を用いて前処理する、請求項14に記載の窒素酸化物の除去方法。

10 16. 窒素酸化物を分解あるいは除去する電気化学セルからなる電気化学セル部において、当該電気化学セルの上流部に窒素酸化物吸着材からなる窒素酸化物吸着部を設けたことを特徴とする窒素酸化物除去システム。

15 17. 少なくとも、酸素イオン導電体の固体電解質、カソード、及びアノードの3層で構成される電気化学セルを用いて窒素酸化物を分解あるいは除去する装置であって、当該装置のガス流入前部に窒素酸化物吸着部を設けたことを特徴とする請求項16に記載の窒素酸化物除去システム。

20 18. 窒素酸化物吸着部が、室温から400℃までの低温域で窒素酸化物を吸着し、400℃を越える高温域で窒素酸化物を放出する窒素酸化物吸着材料からなることを特徴とする請求項16に記載の窒素酸化物除去システム。

25 19. 前記被処理物質の化学反応を行うための化学反応器において、前記被処理物質の前記化学反応を進行させる化学反応部の表面に、化学反応部表面における吸着酸素のイオン化反応を抑止する表面被覆層を形成したことを特徴とする化学反応器。

20. 表面被覆層が、イオン伝導性物質、混合導電性物質又は

絶縁性物質よりなることを特徴とする請求項 19 に記載の化学反応器。

21. 化学反応部が、前記被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給してイオンを生成させる還元相と、前記還元相からの前記イオンを伝導するイオン伝導相と、このイオン伝導相を伝導した前記イオンから電子を放出させる酸化相とからなることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の化学反応器。

22. 前記被処理物質が、窒素酸化物であり、前記還元相において、窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成させ、前記イオン伝導相において前記酸素イオンを伝導するようにしたことを特徴とする請求項 19 から 21 のいずれかに記載の化学反応器。

23. 前記イオン化反応抑止層又は表面被覆層が、化学反応部に外部から供給される電流が、酸素分子の吸着点に到達する導電経路を遮断するための材料及び構造を有することを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の化学反応器。

1 / 8

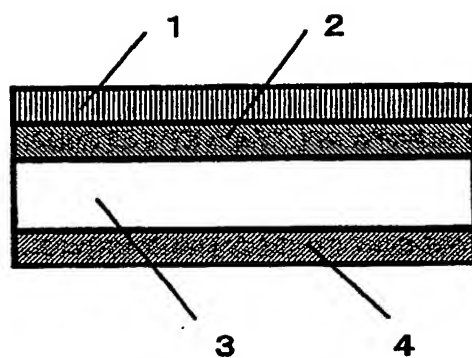


図 1

2 / 8

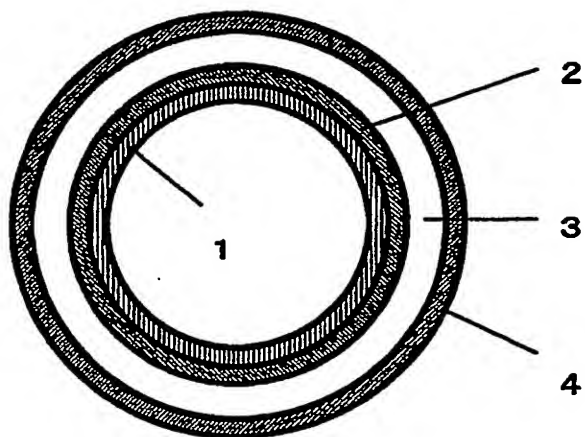


図 2

3 / 8

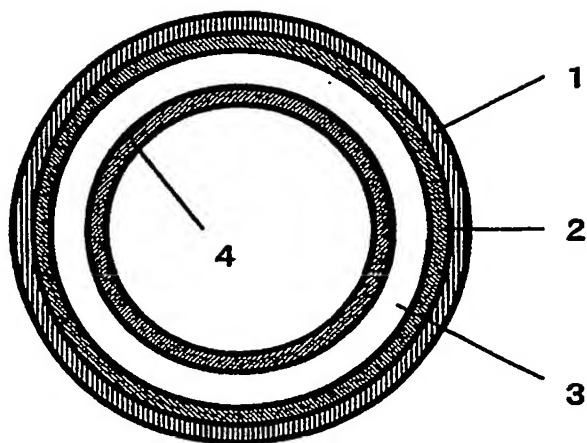


図 3

4 / 8

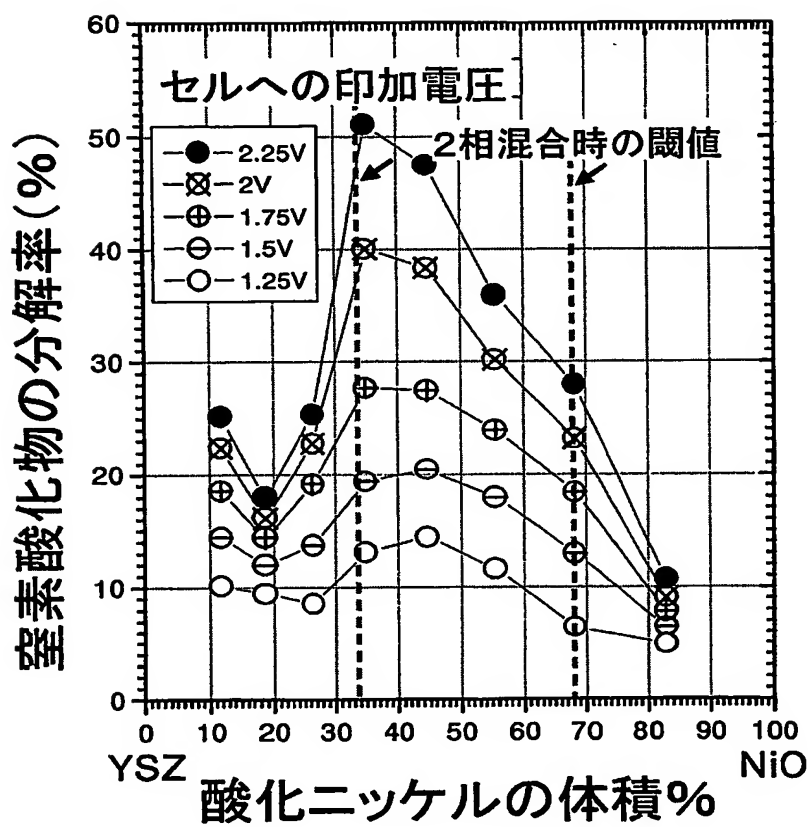


図 4

5 / 8

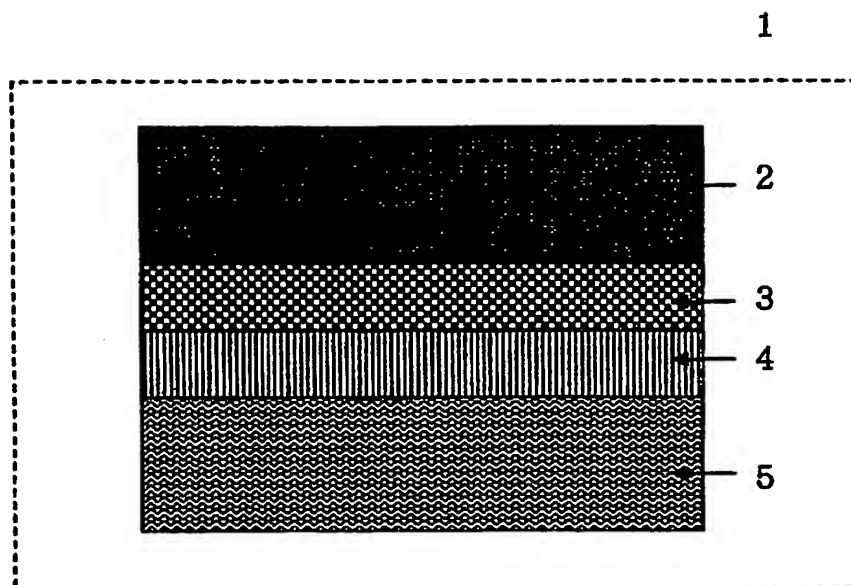


図 5

6 / 8

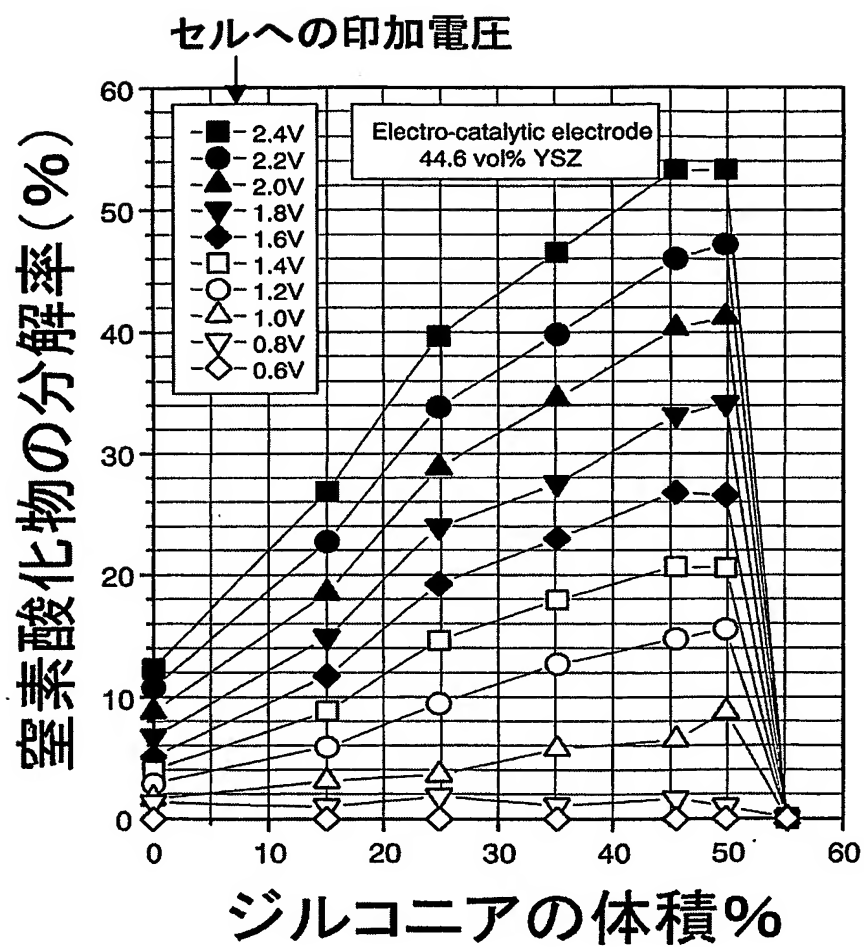


図 6

7 / 8

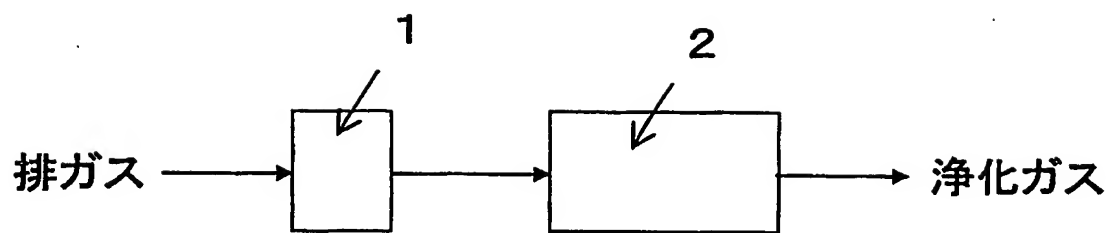


図 7

8 / 8

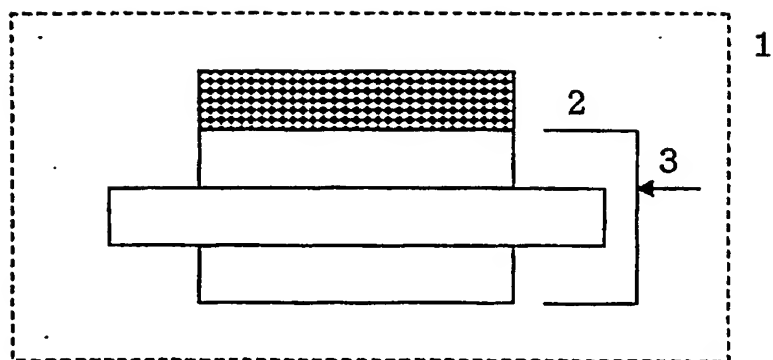


図 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/94, B01D53/86, B01J23/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B01D53/56,
B01J19/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-33646 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 February, 2003 (04.02.03), Claims 1, 3, 4, 8 to 10; Par. Nos. [0012] to [0014]; examples & US 2003/19762 A1	1-5, 8-13
X Y	AWANO, M. et al., Low Current Density Electrochemical Cell for NO Decomposition. International Conference on Solid State Ionics, Materials and Processes for Energy & Environment. July 2001, page 183	1-3, 5, 8-10 4, 6, 7, 11-18
Y	JP 8-332342 A (Hokushin Corp.), 17 December, 1996 (17.12.96), Claim 1 (Family: none)	4, 6, 7, 11-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2003 (13.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03178

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-198455 A (Toyota Motor Corp.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claim 5; Par. No. [0018] (Family: none)	14-18
X	JP 9-99213 A (Petroleum Energy Center (PEC)), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims 2, 10; Par. Nos. [0007], [0022] (Family: none)	19-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03178

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-13 relate to a chemical reactor having electrode layers comprising an electron-conductive phase and an ion-conductive phase, and to a method which comprises using the chemical reactor to react a substance to be treated.

Claims 14-18 relate to a system and method for nitrogen oxide removal in which a pretreatment with a nitrogen oxide adsorbent is conducted before a treatment with an electrochemical cell.

Claims 19-23 relate to a chemical reactor in which the chemical reaction part has, formed on the surface thereof, a coating layer inhibiting the ionization reaction of oxygen adsorbed.

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03178

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

They are considered to be neither one invention nor a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/94, B01D53/86, B01J23/83

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94,
B01D53/56, B01J19/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-33646 A (独立行政法人産業技術総合 研究所) 2003.02.04, 請求項1, 請求項3, 請求項4, 請求項8-10, 【0012】-【0014】, 実施例 &US 2003/19762 A1	1-5, 8-13
X Y	AWANO, M. et al. Low Current Density Electrochemical Cell for NO Decomposition. International Conference on Solid State Ionics, Materials and Processes for Energy & Environment. July 2001, p. 183.	1-3, 5, 8-10 4, 6, 7, 11-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
増山 淳子



4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 8-332342 A (北辰工業株式会社) 1996. 12. 17, 請求項1 (ファミリーなし)	4, 6, 7, 11-18
Y	J P 2001-198455 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 07. 24, 請求項5, 【0018】 (ファミリーなし)	14-18
X	J P 9-99213 A (財団法人石油産業活性化センター) 1997. 04. 15, 請求項2, 請求項10, 【0007】, 【0022】 (ファミリーなし)	19-23

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-13は、電極層が電子伝導相とイオン伝導相とを有する化学反応器、及び該化学反応器により被処理物質を反応させる方法に関するものである。

請求の範囲14-18は、窒素酸化物吸着材を用いて前処理をした後に電気化学セルで処理をする窒素酸化物の除去システム及び除去方法に関するものである。

請求の範囲19-23は、化学反応部の表面に、吸着酸素のイオン化反応を抑止する表面被覆層を形成した化学反応器に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.